

УДК [546.33.264+546.33-36]:543.42.062

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И РАСПЛАВЛЕННОГО ГИДРОКСИДА НАТРИЯ С H_2O И CO_2 ВОЗДУХА

И.Д.Закирьянова

Институт Высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22
head@ihite.uran.ru

Поступила в редакцию 29 сентября 2003 г.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света проведено исследование кинетики взаимодействия кристаллического и расплавленного гидроксида натрия с H_2O и CO_2 воздуха. Установлено, что основные химические реакции, происходящие при контакте $NaOH$ и воздуха, зависят как от температуры, так и от агрегатного состояния щелочи.

Закирьянова Ирина Дмитриевна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории расплавленных электролитов Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Область научных интересов: физические методы исследования расплавленных электролитов, колебательная спектроскопия.

Количество опубликованных работ – более 30 в российских и зарубежных изданиях.

В последнее время в металлургии и металлообработке все шире начинают применять расплавленные щелочи для получения и очистки щелочных металлов, травления черных и цветных металлов и т.д.

Известно, что щелочи гигроскопичны и на воздухе поглощают углекислый газ, образуя карбонаты. В химическом производстве необходим контроль чистоты как исходных реагентов, так и состава расплава при различных технологических процессах. Получаемые в промышленности щелочи хранятся и транспортируются в условиях, не исключающих доступа воздуха. Поэтому при химическом анализе таких реактивов оказывается, что содержание в них щелочи завышено, и обнаруживается большое количество примесей карбонатов и гидратированных компонентов.

В литературе практически отсутствуют сведения о кинетике взаимодействия кристаллических и расплавленных щелочей с газами, входящими в состав воздуха. Известна работа Рамеля и Крюгера [1], в которой приведены результаты по растворимости паров воды и кислорода, полученные гравиметрическим методом.

Ими было установлено, что при давлении кислорода $P_{O_2} = 1$ атм приращение веса расплава $NaOH$ за счет растворения в нем кислорода составляет менее 1 %. При растворении паров воды ($P_{H_2O} = 526$ мм рт. ст.) эта величина также оказалась менее 1 %, причем равновесное состояние достигалось при выдержке расплава в стационар-

ных условиях за 2-3 часа. Было отмечено, что при введении в газовую фазу азота растворимость паров воды уменьшается, и при малых (менее 5 % объемных) содержаниях паров воды вес расплава практически не изменяется.

Для исследования кинетики взаимодействия кристаллического и расплавленного гидроксида натрия с парами воды и CO_2 воздуха был использован метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР), позволяющий проводить аналитические исследования веществ как в твердом, так и в расплавленном состояниях.

Спектры комбинационного рассеяния света были получены с помощью прибора ДФС-24 (90° -схема регистрации). Погрешность в определении волновых чисел составила 1 см^{-1} . В качестве источника возбуждения был использован лазер ЛТН-402 с длиной волны 532 нм и мощностью излучения 300 мВт. Экспериментальная ячейка представляла собой стаканчик, изготовленный из оптически прозрачного кварца с внутренним диаметром 6 мм. Исследуемые образцы загружались в ячейку, после чего ее герметизировали и проводили регистрацию спектра.

В качестве исходного брался реактив NaOH марки ЧДА производства Lachema (Чехословакия), содержащий по сертификату 97 % масс. основного вещества. Проведенный химический анализ реактива показал наличие в нем влаги и присутствие до 8 % масс. карбонатов. Реактив был осушен выдерживанием расплава под вакуумом при температуре 500-550°C в течение 1,5 час. Затем его дополнительно очищали от неорганических примесей методом двойной зонной перекристаллизации в токе азота. Полученные образцы гидроксида натрия были прозрачны, при регистрации их спектров КР не было обнаружено полос, отвечающих примесям карбонатов или кристаллизационной воды, а температура плавления образцов соответствовала справочным данным для чистого NaOH.

В качестве вспомогательной была решена аналитическая задача по спектроскопическому определению содержания карбоната и гидроксида натрия в гидроксидно-карбонатных смесях [2]. Для этого были зарегистрированы спектры КР бинарных кристаллических смесей, содержащих от 5 до 70 % мол. карбоната натрия и построена зависимость отношения интенсивностей полос валентного колебания карбонат- и гидроксид-ионов от концентрации карбоната натрия (рис. 1). Полученная градуировочная кривая была использована при исследовании кинетики взаимодействия CO_2 воздуха с гидроксидом натрия.

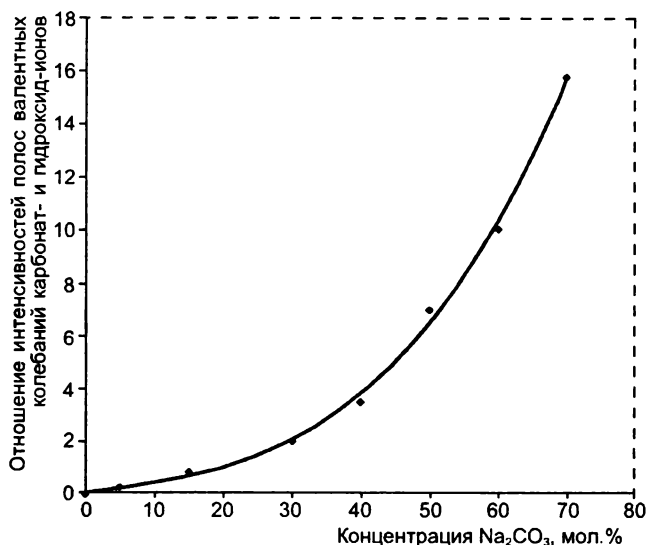


Рис. 1. Градуировочный график для определения концентрации компонентов в гидроксидно-карбонатных смесях ($T = 20^\circ \text{C}$)

1. Взаимодействие кристаллического гидроксида натрия с H_2O и CO_2 воздуха

Для проведения кинетических исследований взаимодействия гидроксида натрия с H_2O и CO_2 воздуха образцы NaOH размером 3-4 мм выдерживали в контакте с воздухом определенное время. Затем проводили регистрацию спектров КР и их анализ по положению, интенсивности и числу характеристических полос.

На рис. 2 приведены спектры КР кристаллического NaOH при наблюдении за образцом в течение 17 суток.

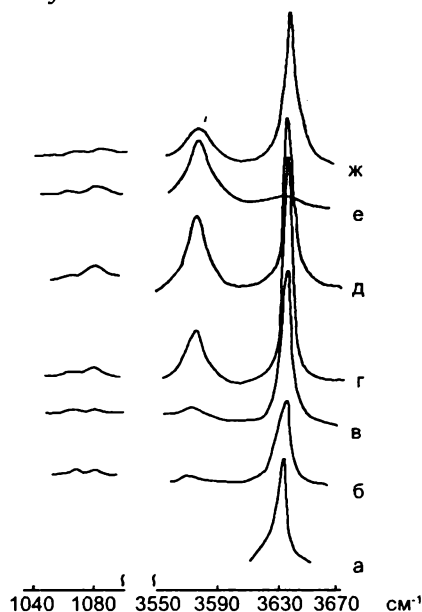


Рис. 2. Спектры КР кристаллического NaOH ($T = 20^\circ \text{C}$): исходный образец (а), после контакта с воздухом в течение, час: б - 1,5; в - 24; г - 48; д - 74; е - 386; ж - реактив марки ЧДА производства Lachema (Чехословакия)

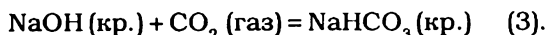
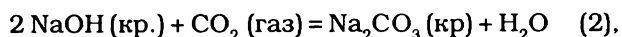
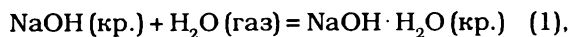
Первый спектр (рис. 2, а) соответствует исходному образцу и отвечает чистому гидроксиду натрия ($\nu_1 = 3633 \text{ см}^{-1}$) [3]. Колебательных полос карбоната натрия и других возможных примесей не обнаружено. После контакта образца с воздухом в течение 1,5 час. в области валентных колебаний карбонат-иона появляются полосы при 1081 и 1064 см^{-1} (рис. 2, б). Первая из них отвечает валентному полносимметричному колебанию карбонат-иона в кристаллическом Na_2CO_3 , а низкочастотная полоса соответствует гидрокарбонату натрия NaHCO_3 [4].

Одновременно с образованием карбонатов в спектре наблюдали появление полосы при 3566 см^{-1} , соответствующей кристаллогидрату $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5, 6].

При последующем наблюдении не было отмечено увеличения относительной интенсивности полос при 1081 и 1064 см^{-1} . Интенсивность же колебательной полосы, отвечающей кристаллогидрату $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3566 см^{-1}), растет по мере увеличения времени контакта гидроксида натрия с воздухом, а интенсивность полосы чистого NaOH (3633 см^{-1}) уменьшается (рис. 2, б-е). Это означает, что концентрации Na_2CO_3 и NaHCO_3 остаются практически неизменными, а концентрация кристаллогидрата возрастает по мере увеличения времени контакта гидроксида натрия с воздухом.

Для сравнения на рис. 2, ж приведен спектр гидроксида натрия, полученного в промышленных условиях (Lachema, Чехословакия) и предлагаемого в качестве реактива под маркой ЧДА. Для данного образца наблюдается интенсивная колебательная полоса, отвечающая гидроксиду натрия (3633 см^{-1}), а также полосы кристаллогидрата, карбоната и гидрокарбоната натрия.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что при взаимодействии кристаллического гидроксида натрия с H_2O и CO_2 воздуха происходят следующие основные реакции:



Существуют определенные трудности в количественном описании происходящих реакций. Во-первых, содержание паров воды (влажность воздуха) за время проведения эксперимента могла существенно изменяться, и стационарность внешних условий не могла быть достигнута. Во-вторых, очевидно, что скорости реакций с участием кристаллических твердых веществ зависят

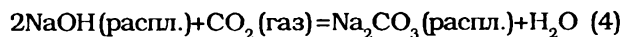
от их размеров, и реакции проходят быстрее, когда эти вещества тонко измельчены. Это вызвано тем, что отношение площади поверхности к массе у мелких частиц больше, чем у крупных, и, следовательно, площадь контакта их с воздухом больше.

Однако, полученные экспериментальные результаты позволяют сделать качественный вывод о том, что при контакте кристаллического NaOH с H_2O и CO_2 воздуха доминирует реакция образования кристаллогидрата натрия, а образующиеся карбонат и гидрокарбонат натрия присутствуют на уровне примесей.

2. Кинетика взаимодействия расплава NaOH с CO_2 воздуха

На основании результатов, полученных Рамелем и Крюгером [1], можно было предположить, что при контакте воздуха, содержащего в нормальных условиях кислорода – 21; паров воды – от 0,1 до 2,8; азота – 78 % объемных [7], с расплавом NaOH растворение молекулярного кислорода и паров воды в нем незначительно. Этот вывод подтвердили наши спектральные исследования, согласно которым при контакте расплава гидроксида натрия с воздухом не было обнаружено молекулярной воды и Na_2O_2 .

Кинетика реакции



была исследована методом отбора проб. Расплав NaOH в стаканчике из стеклотуглерода диаметром 40 мм выдерживали на воздухе при 400°C , через определенные промежутки времени брали пробы и регистрировали их спектр КР при комнатной температуре. На рис. 3 приведены спектры кристаллических проб для разного времени выдержки расплава. Видно, что интенсивность колебательной полосы гидроксид-иона (3633 см^{-1}) уменьшается, а полосы карбонат-иона (1081 см^{-1}) возрастают по мере увеличения времени выдержки расплава на воздухе.

По градуировочной кривой (рис. 1) определяли концентрации компонентов смеси. На рис. 4 показано, как возрастает со временем концентрация карбоната натрия в расплаве NaOH на воздухе при 400°C . Эта зависимость носит линейный характер, что определяет нулевой порядок реакции (4). Скорость химической реакции постоянна и равна 0,6 % мол./час.

Таким образом, было получено, что в стационарных условиях при $T = 400^\circ\text{C}$ в расплаве NaOH в течение ~25 час. образуется до 15 % мол. карбоната натрия.

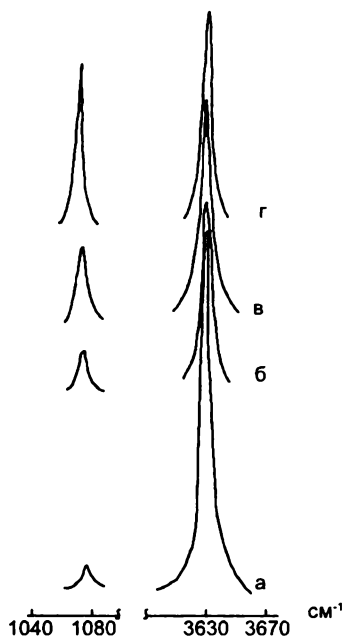


Рис. 3. Спектры КР кристаллических проб ($T = 20^\circ \text{C}$) после контакта с воздухом расплава NaOH в течение, час.: а - 1; б - 7; в - 18; г - 26

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что основные физико-химические процессы, происходящие при контакте воздуха и гидроксида натрия, зависят как от температуры, так и от агрегатного состояния щелочи. Так, для поликристаллического NaOH доминирующим является процесс гидратации, приводящий к появлению кристаллиза-

ционной воды [8], по-видимому, за счет образования водородных связей $\text{NaOH} \cdots \text{OH}_2$. Тот факт, что образование карбонатов происходит лишь в первые часы при контакте чистой обезвоженной щелочи с воздухом, указывает на то, что образующийся кристаллогидрат не вступает в реакцию с CO_2 воздуха и препятствует протеканию реакций (2, 3).

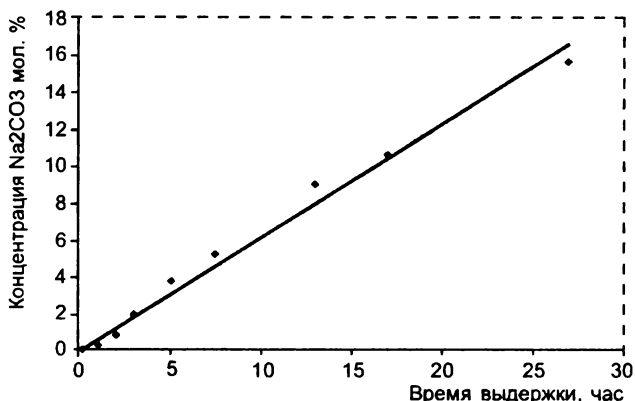


Рис. 4. Увеличение концентрации карбоната натрия в расплаве NaOH (400°C) при контакте расплава с CO_2 воздуха

По мере возрастания температуры, особенно при переходе к расплавленному состоянию, растворимость углекислого газа возрастает, а паров воды уменьшается [1], и реакция (4) становится доминирующей. В этом случае физико-химические свойства системы определяются процессом накопления в расплаве карбоната натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rahmel A., Kruger H. Zur Löslichkeit von Wasserdampf und Sauerstoff in NaOH-Schmelzen zwischen 350 und 500°C / A. Rahmel, H. Kruger // Z. Physik. Chemie. 1967. 55. S. 25-32.
2. Закирьянова И.Д. Спектрометрическая оценка содержания гидроксида и карбоната натрия в гидроксидно-карбонатных смесях / И.Д. Закирьянова. Спектрометрическая оценка содержания гидроксида и карбоната натрия в гидроксидно-карбонатных смесях // Тезисы докладов 4-го Российского семинара по компьютерному моделированию физико-химических свойств стекол и расплавов. г. Курган. 1998. С. 69-70.
3. Zakiryanova I.D., Khokhlov V.A., Kochedykov V.A. Raman spectra and microdynamics of the hydroxidation in molten NaOH and NaOH-NaCl mixtures. / I.D. Zakir-

- yanova, V.A. Khokhlov, V.A. Kochedykov. // J. of Molecular Liquids. 1999. V.83. P. 153-162.
4. Bates J., Brooker M., Quist A., Boyd G. Raman Spectra of Molten Alkali Metal Carbonates / J. Bates, M. Brooker, A. Quist, G. Boyd // J. of Phys. Chem. 1972. V.76. P. 1565-1571.
5. Пиментелл Д., Мак-Клееллан О. Водородная связь. М: Мир, 1964. 440 с.
6. Юхневич Г.В. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связей / Г.В. Юхневич // Успехи химии. 1963. Т.32. С. 1397-1422.
7. Горонковский И.Т. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1987. 825 с.
8. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.

* * * * *

INTERACTION OF CRYSTALLINE AND MOLTEN SODIUM HYDROXIDE WITH H_2O AND CO_2 OF AIR. I.D. Zakiryanova

Interaction of crystalline and molten sodium hydroxide with H_2O and CO_2 of air was examined using Raman spectroscopy. It was shown that basic chemical reactions depends on temperature and aggregate condition of NaOH.